

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

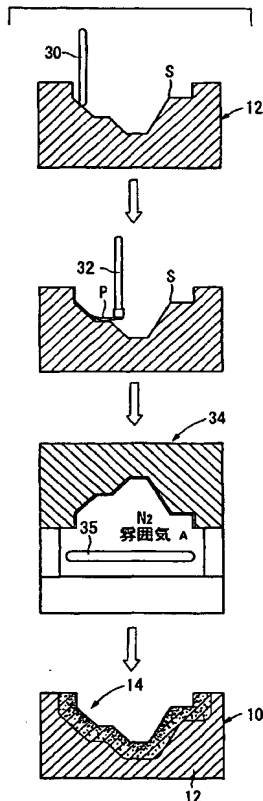
(10) 国際公開番号
WO 2004/013370 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 10/30, 8/24, B22C 9/06, B22D 21/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009737
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2002-225216 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP
 特願2002-225220 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP
 特願2002-225228 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP
 特願2002-225231 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP
 特願2002-225236 2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO)
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑原 光雄 (KUWABARA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市新狭山 1-1 0-1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Saitama (JP). 岡田 正 (OKADA, Tadashi) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市新狭山 1-1 0-1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Saitama (JP). 山本 直司 (YAMAMOTO, Naoji) [JP/JP]; 〒433-8501 静岡県浜松市葵東 1-1 3-1 本田技研工業株式会社 浜松製作所内 Shizuoka (JP). 蓮池 正人 (HASUIKE, Masahito) [JP/JP]; 〒433-8501 静岡県浜松市葵東 1-1 3-1 本田技研工業株式会社 浜松製作所内 Shizuoka (JP). 吉川 英夫 (YOSHIKAWA, Hideo) [JP/JP]; 〒433-8501 静岡県浜松市葵東 1-1 3-1 本田技研工業株式会社 浜松製作所内 Shizuoka (JP). 長谷川 道治

[続葉有]

(54) Title: METAL MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 金属材及び製造方法

A...N₂ ATMOSPHERE

(57) Abstract: As an embodiment, a metal material which comprises a Zn-Al-Sn based alloy (ZAS alloy) and Cu diffused in the alloy, wherein Cu is diffused into the inside of the alloy to a depth from the surface of 0.5 mm or more, the concentration of Cu decreases from the surface of the ZAS alloy towards the inside thereof, and there is present no specific interface between Cu and the ZAS alloy; and a method for producing the metal material which comprises applying, to the surface of the ZAS alloy, an agent comprising a solvent and, dispersed therein, a material containing Cu such as a Cu powder and a Cu-Mn alloy powder and preferably, dispersed or dissolved therein, a reducing agent capable of reducing an oxide film present on the surface of the ZAS alloy, and heating the ZAS alloy having the agent applied thereon, to thereby diffuse Cu into the alloy.

(57) 要約: Zn-Al-Sn系合金 (ZAS合金) にCuを拡散させる場合、Cu粉末又はCu-Mn合金粉末等、Cuを含有する物質を溶媒に分散させて塗布剤とする。なお、塗布剤には、ZAS合金の表面に存在する酸化物膜を還元する還元剤を分散ないし溶解させることが好ましい。この状態で、母材を加熱することによってCuをZAS合金中に拡散させる。これにより、ZAS合金の表面からの深さが0.5mm以上の内部にまでCuが拡散し、かつCuの濃度がZAS合金の表面から内部に指向して減少したCu拡散ZAS合金が得られる。なお、このCu拡散ZAS合金においては、CuとZAS合金との間に明確な界面は存在しない。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/013370 A1



(HASEGAWA, Michiharu) [JP/JP]; 〒513-8666 三重県
鈴鹿市平田町 1907 本田技研工業株式会社 鈴鹿
製作所内 Mie (JP). 青木 哲秋 (AOKI, Tetsuaki) [JP/JP];
〒869-1293 熊本県 菊池郡大津町 平川 1500 本
田技研工業株式会社 熊本製作所内 Kumamoto (JP).
小河 雅敬 (KOGAWA, Masanori) [JP/JP]; 〒869-1293
熊本県 菊池郡大津町 平川 1500 本田技研工
業株式会社 熊本製作所内 Kumamoto (JP). 坂本 和
典 (SAKAMOTO, Kazunori) [JP/JP]; 〒869-1293 熊
本県 菊池郡大津町 平川 1500 本田技研工業
株式会社 熊本製作所内 Kumamoto (JP). 田上 敬三
(TANOUE, Keizou) [JP/JP]; 〒869-1293 熊本県 菊池郡
大津町 平川 1500 本田技研工業株式会社 熊本製
作所内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 千葉 剛宏, 外(CHIBA, Yoshihiro et al.); 〒
151-0053 東京都渋谷区代々木2丁目1番1号新宿
マインズタワー 16階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

金属材及び製造方法

5 技術分野

本発明は、強度、硬度及び耐熱性に優れた金属材、特に亜鉛合金と、その製造方法に関する。

背景技術

10 金属材に対しては、耐摩耗性や耐食性、強度等の諸特性を向上させるという観点から、浸炭、浸硫、窒化、炭窒化等の様々な表面処理が施される。又は、物理的気相成長（PVD）法や化学的気相成長（CVD）法、メッキ、陽極酸化等によって皮膜が設けられることもある。

例えば、Zn-Al-Sn系合金等のZn合金の表面を硬化処理する手段として、
15 特許第2832224号公報に開示されている直接無電解ニッケルメッキ法が挙げられる。この場合、Zn合金からなる金型を、有機酸ニッケル塩等を含有する無電解ニッケルメッキ液に浸漬して、該金型の表面にニッケル皮膜を設けるようにしている。

特許第2832224号公報によれば、このようなニッケル皮膜を有するZn
20 合金は、耐摩耗性及び耐食性が良好となることである。

しかしながら、上記した方法のいずれにおいても、諸特性が向上するのは金属材の表面に限られる。例えば、窒化や浸炭等では、元素が拡散するのは金属材の表面から僅かに数十 μm 、最大でも200 μm 程度であり、それより内部の諸特性を向上させることは困難である。

25 この不具合は、前記の特許第2832224号公報に開示された発明をはじめとする皮膜形成においても同様である。しかも、この場合、皮膜と金属材との間に界面が存在する。このため、皮膜と金属材との熱膨張係数が互いに著しく異なる場合、加熱・冷却が繰り返されるような条件下では、膜が剥離することがある

という欠点がある。

さらに、Zn合金やAl合金、Ti合金等、表面に酸化物膜を迅速に形成してしまう金属材では、皮膜を設ける方法がメッキや陽極酸化程度に限られるとともに、肉厚が小さい皮膜しか得られないため、諸特性を向上させる効果に乏しいという不具合が顕在化している。

発明の開示

本発明の主たる目的は、表面から内部にわたって十分な強度、硬度及び耐熱性を有する金属材及びその製造方法を提供することにある。

本発明の一実施形態によれば、金属からなる母材に元素が拡散された拡散層を有する金属材であって、

前記元素は、前記母材の表面からの深さが0.5mm以上の内部に到達しており、

かつ前記元素の濃度は、前記母材の表面から内部に指向して減少する金属材が提供される。

本発明においては、浸炭や窒化等の処理を施す場合に比して元素の拡散距離が著しく大きい。このため、耐熱性、強度、硬度、耐食性等の諸特性が内部深くまで向上する。

母材である金属材は、特に限定されるものではないが、Zn、Zn合金、Al、Al合金、Mg、Mg合金、Cu、Cu合金、Ti、Ti合金、Fe、Fe合金等を好適な例として挙げることができる。

なお、Zn合金の場合、種々の形態で耐熱性、強度、硬度を兼ね備えるに至る。その好適な一実施形態においては、母層に比して硬質な合金層が表層に形成される。この合金層は、表面側に設けられたFe合金層と、該Fe合金層と前記母層との間に設けられた拡散層とを有し、該拡散層に含有された銅又はマンガンの一部は、母層に拡散している。

別の好適な実施の形態においては、表層に形成される合金層は、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト又はセラミックスの少なくとも1種を含有する真

鍮拡散層を有する。

本発明の別の一実施形態によれば、金属からなる母材の内部に元素が拡散することによって形成されて表面からの深さが0.5 mm以上である拡散層を有し、かつ前記元素の濃度が前記母材の表面から内部に指向して減少する金属材の製造方法であって、

拡散させる前記元素を含有する物質の粉末が溶媒に分散ないし溶解された塗布剤を前記母材の表面に塗布する第1工程と、

前記物質が塗布された前記母材を加熱することによって前記元素を前記母材中に拡散させる第2工程と、

を有する製造方法が提供される。溶媒を介して粉末を塗布した後に加熱処理を施すことにより、金属材を容易かつ簡便に得ることができる。

母材がZn合金やAl合金等の酸化物膜を形成し易い金属材である場合には、該酸化物膜を還元する還元剤を前記物質とともに塗布することが好ましい。この還元剤の作用下に酸化物膜が還元されて消失するので、多大な熱エネルギーを供給することなく元素を拡散させることができるようになるからである。

Zn合金に関する一実施形態においては、炭化水素化合物の粉末と、マグネシウム、アルミニウム又はマンガンの少なくとも1種の金属粉末、あるいは、マグネシウム合金、アルミニウム合金又はマンガン合金の少なくとも1種の合金粉末とが、有機溶媒中に分散されて粉末分散材とされる。この粉末分散材をZn合金の表面に塗布した後、該Zn合金を加熱処理すれば、該Zn合金から酸化物膜が除去される。

また、Zn合金に関する別の一実施形態によれば、母材（Zn合金）を所定の形状に加工した後、前記母材の少なくとも一部に、少なくとも銅又はマンガンの1種を含有する第1粉末と、Fe合金の第2粉末とが、順次塗布される。次いで、第1粉末及び第2粉末が塗布された部位が、不活性雰囲気下で加熱される。これにより、表層が高強度でかつ耐熱性に優れたZn合金が確実に得られ、金型等の種々の部品に良好に使用することが可能になる。

あるいは、母材（Zn合金）を所定の形状に加工した後、前記母材の少なくと

も一部に、銅又はマンガンを必須成分とし、かつ鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト又はセラミックスの少なくとも1種を含有する粉末を塗布し、次いで、粉末が塗布された部位を不活性雰囲気下で加熱するようにしてもよい。

さらに、Zn合金に関する別の一実施形態においては、Zn又はZn合金の溶湯を用いて鑄造成形を行う際に、少なくとも銅又はマンガンの1種が接種材として前記溶湯に添加される。

上述された本発明の目的、特徴および効果は、本発明の好適な実施の形態を例示する添付図面と明細書の下記の記載からより一層明確となるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1実施形態に係る金属材で構成された金型の断面概略説明図である。

図2は、本発明の第2実施形態に係る金属材で構成された金型の断面概略説明図である。

図3は、第1実施形態に係る金属材からなる金型の製造方法のフローチャートである。

図4は、母材であるZAS合金（Zn合金）の表面に形成された酸化物膜を除去する工程を示す説明図である。

図5は、本発明の別実施形態に係る製造方法により製造された金型の断面概略説明図である。

図6は、図5に示す金型の製造方法に使用される鑄造装置の概略説明図である。

図7は、図5に示す金型の製造方法を説明するフローチャートである

図8は、図2に示す金型の製造方法を説明するフローチャートである。

図9は、図2に示す金型を製造する工程図である。

図10は、試験材の全体概略正面図である。

図11は、図10に示す試験材のアルミニウム溶湯による浸食試験の説明図である。

図12は、耐久試験が実施された型の斜視説明図である。

図 1 3 は、接種タイミングと物性の変化との関係説明図である。

図 1 4 は、接種タイミングが 3 0 秒の場合において、表面からの距離と硬度変化との関係を示す説明図である。

図 1 5 は、表面から酸化物膜が除去された母材の表面から内方における硬度分布を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る金属材及びその製造方法につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

10 先ず、図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る金属材で構成された金型 1 0 の断面概略説明図である。この金型 1 0 では、母材 1 2 の内部に元素が拡散され、これにより拡散層 1 4 が形成されている。母材 1 2 を構成する好適な金属材としては、実用合金として広汎に使用されている Z n 合金、A l 合金、M g 合金、C u 合金、T i 合金、F e 合金を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

15 このような金属材からなる母材 1 2 に拡散された元素のうち最も拡散したものは、該母材 1 2 の表面からの深さが少なくとも 0 . 5 mm (5 0 0 μ m) に達しており、最大では、2 c m (2 0 0 0 μ m) に達することがある。この値は、窒化や浸炭等における元素の拡散距離が数十 μ m 、大きくても 2 0 0 μ m 程度であるのに対し、著しく大きい。すなわち、この場合における元素の拡散距離は、従来技術に係る表面処理方法によって導入された元素の拡散距離に比して著しく大きい値である。

20 拡散される元素の種類は、母材 1 2 である金属材の種類に応じ、該金属材の諸特性を向上させることが可能なものが選定される。例えば、母材 1 2 が Z n 合金からなる場合には C u 又は M n の少なくともいずれか 1 種を選定することができる。この場合、拡散層 1 4 は、F e 、 N i 、 C r 、 M o 、 C o 又はセラミックスの少なくとも 1 種をさらに含有するものであってもよい。

25 また、母材 1 2 が F e 合金からなる場合には C r 、 T i 合金からなる場合には

A l、C r、N i又はNの少なくともいずれか1種、C u合金からなる場合にはN iをそれぞれ拡散させるようにすればよい。

ここで、金型10の内部に拡散して存在する元素の形態は、特に限定されるものではない。すなわち、母材12を構成する金属材と合金化していてもよいし、
5 金属材に含有された不純物と化合物を形成していてもよいし、元素単独で固溶していてもよい。

なお、後述するように、元素は、母材12の表面から拡散される。このため、
拡散層14における元素の濃度は表面で最も高く、内部に指向するにつれて漸次的に減少する。このため、図1においては拡散層14と母材12との間に便宜的
10 に境界線を付しているが、実際には、拡散層14と母材12との間に明確な界面は存在しない。

このような金型10においては、拡散層14が存在する深さ、換言すれば、元素が拡散した深さまで母材12の諸特性が向上する。例えば、Z n合金であるZ
n-A l、Z n-S n、又はZ n-A l-S n系合金（いわゆるZ A S合金）か
15 らなる母材12に対してC uを拡散させると、C uがZ nと結合してC u-Z n合金（真鍮）が生成する。真鍮は、強度及び硬度のいずれもZ nの2倍以上であり、しかも、耐食性に優れる。また、真鍮の融点はZ nの2倍以上であるので、真鍮が生成することによって融点が上昇する。その結果、耐熱性が向上する。結局、強度、硬度、耐食性、耐熱性等の諸特性に優れる拡散層14が得られる。

しかも、この金型10においては、拡散層14と母材12との間に明確な界面
20 が存在しないため、応力集中が起こることが回避される。従って、元素を拡散させることに伴って脆性が増すことを抑制することもできる。

拡散層14にF e、N i、C r、M o又はC oがさらに含有されている場合、
これらの各元素は、Z n合金の強度、硬度及び耐食性を向上させる。また、セラ
25 ミックスが添加されている場合、強度及び硬度が向上するとともに、耐摩耗性が向上する。このため、母材12に比して硬度、強度及び耐食性等に優れた拡散層14を確実に得ることができる。

しかも、C uは、F e、N i、C r、M o、C o又はセラミックスの良好なバ

インダとして機能する。このため、高耐食性及び耐摩耗性を有する拡散層 14 を設けることが可能になる。

図 2 は、第 2 実施形態に係る金属材で構成された金型 20 の断面概略説明図である。この金型 20 は、ZAS 合金からなる母材 22 と、該母材 22 に比して硬質な合金層 24 とを有する。このうち、合金層 24 は、表面側に設けられた Fe 合金層 26 と、該 Fe 合金層 26 と母材 22 との間に設けられた拡散層 28 とからなる。

Fe 合金層 26 は、表面より内部に向かって厚さ H1 が 0.5 mm ~ 1.5 mm の範囲内に設定される。一方、拡散層 28 は、少なくとも Cu 又は Mn のいずれか 1 種を含有している。Fe 合金層 26 側には、例えば、Zn-Cu、Zn-Mn-Cu、Zn-Al-Cu、Zn-Al-Cu-Mn、Zn-Sn-Cu、Zn-Sn-Cu-Mn、Zn-Sn-Al-Cu 又は Zn-Sn-Al-Mn-Cu から選択された真鍮層が設けられる。この真鍮層の内部には、例えば、Zn-Mn、Zn-Sn-Mn、Zn-Al-Mn 又は Zn-Al-Sn-Mn から選択された Mn 合金層が設けられる。拡散層 28 は、Fe 合金層 26 の内部側境界線を起点とする厚さ H2 が 0.5 mm ~ 30 mm の範囲内に設定される。

この場合、母材 22 の表面に、Fe 合金層 26 と拡散層 28 とを備える合金層 24 が設けられる。換言すれば、金型 20 の表層には Fe 合金層 26 が設けられており、このため、該金型 20 における表面の融点、強度、硬度及び耐熱性が母材 22 である Zn 合金に比して著しく向上し、その結果、耐摩耗性、耐熱性及び耐衝撃性等の諸特性の向上が確実に図られる。

しかも、Fe 合金層 26 と母材 22 との間に、例えば、Cu と Zn とを含む真鍮層を含む拡散層 28 が中間層として存在する。従って、拡散層 28 は、母材 22 である Zn 合金に比して、融点、強度、硬度及び耐熱性が向上する。

その際、拡散層 28 における成分比率を徐々に変化させることにより、界面が存在することがなく、熱膨張差による剥離や応力集中を有効に阻止することができる。これにより、金型 20 を長期間にわたって良好に使用することが可能になり、極めて経済的であるという効果が得られる。

また、Fe合金層26は、表面より内部に厚さH1が0.5mm～1.5mmの範囲内に設けられるとともに、拡散層28は、前記Fe合金層26より内部に厚さH2が0.5mm～30mmの範囲内に設けられている。このため、母材22にめっき、CVD、PVD又は陽極酸化等の皮膜処理を施す場合に比べ、特に、
5 熱サイクル利用下で割れやクラック等が発生することを確実に阻止することができる。

なお、Fe合金層26の厚さH1が0.5mm未満では物性向上の効果が得られない一方、1.5mmを超えると、加工性が低下してしまう。また、拡散層28の厚さH2が0.5mm未満では物性向上の効果が得られない一方、30mm
10 を超えると、拡散に長時間が必要となり、製造工程の効率化が図れない。

次に、上記した金型10、20の製造方法につき、ZAS合金にCuを拡散させる場合を例として説明する。

金型10を得る製造方法のフローチャートを図3に示す。この製造方法は、拡散させる元素を含有する物質を母材の表面に塗布する第1工程S1と、加熱処理
15 を施すことによって元素を母材中に拡散させる第2工程S2とを有する。

先ず、図4に示すように、母材12（ZAS合金）に対して加工機30によって加工処理を施し、金型10に対応する形状の半製品を形成する。

その一方で、第1工程S1において、前記半製品の加工面Sに塗布する塗布剤Pを調製する。塗布剤Pの溶媒としては、アセトンやアルコール等、容易に蒸発
20 する有機溶媒を選定することが好ましい。そして、この溶媒に、Cuを含有する物質を分散させる。

Cuを含有する物質としてはCu粉末やCu-Mn合金粉末等が例示される。このうち、比較的低融点であるということから、Cu-Mn合金粉末を選定することが好ましい。この場合、より低温、換言すれば、より小さな熱エネルギーでCu
25 uを拡散させることができるからである。Cu-Mn合金としては、CuとMnの組成比がモル比で6：4であるもの等を使用することができる。

ここで、ZAS合金の表面には、通常、酸化物膜が形成されている。この状態でCuを拡散させるには、Cuが酸化物膜を通過できるように、多大な熱エネル

ギを供給しなければならない。これを回避するために、塗布剤Pに、酸化物膜を還元することが可能な還元剤を混合することが好ましい。

具体的には、酸化物膜に対して還元剤として作用し、かつZAS合金とは反応しない物質を溶媒に分散ないし溶解させる。還元剤の好適な例としては、ニトロ
5 セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニル、アクリル、メラミン、スチレン、フェノールの各樹脂を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、還元剤の濃度は、5%程度とすればよい。

塗布剤Pには、さらに、Mg、Mg合金、Al、Al合金、Mn、Mn合金の少なくともいずれか1種の粉末を添加することが好ましい。Mg、Al、Mnは
10 いずれもZnよりも迅速にOと結合する。このため、酸化物膜が還元除去された後のZn合金が再度酸化することを回避することができるからである。

上記の金属の少なくとも1種は、酸素の拡散がより迅速な金属と混合されると好適である。この種の金属としては、Ni、Sn又はCu等から選択される少なくとも1種であり、混合ないし合金化して粉末状に形成されることが望ましい。
15 この種の金属は、250℃～350℃の温度範囲でその金属中の酸素の拡散が桁違いに速く、合金化効率および合金化進度を大きく向上させることが可能になる。そして、合金化が進行すれば、融点も上昇し、350℃以上の加熱が進行して合金化がさらに促進される。

なお、拡散層14（図1参照）にFe、Ni、Cr、Mo、Co又はセラミックスをさらに含有させる場合、塗布剤にこれらの粉末をさらに添加すればよい。
20

上記した物質を混合して調製した塗布剤Pを、塗布機32の作用下に加工面Sに塗布した後、第2工程S2において、塗布剤Pが塗布されたZAS合金に対して加熱処理を施す。すなわち、塗布剤Pが塗布された半製品を加熱装置34に配置し、窒素（N₂）ガス雰囲気等の不活性雰囲気下で、バーナーやヒータ等の加熱源35によって半製品を加熱処理する。
25

この場合、第2工程S2において、温度勾配を設けた状態で半製品を加熱処理するようにしてもよい。すなわち、半製品の一端面に過度の加熱防止用の板部材を当接させ、この状態で板部材を当接させた端面とは反対側の端面から半製品を

加熱処理するようにすればよい。後述するように、この板部材によって熱が吸収されるので、半製品を融解させることなくCuを拡散させることができるようになる。

この昇温の過程では、250℃程度で還元剤が分解し始め、炭素や水素が生成する。半製品の表面の酸化物膜は、この炭素や水素の作用下に還元されて消失する。このため、Cuが酸化物膜を通過する必要がなくなるので、拡散に要する時間を短縮することができるとともに、熱エネルギーを低減することができる。

しかも、この場合、水素による還元のように特別な専用設備を用いる必要がなく、簡単な構成及び工程で、母材12に形成された酸化物膜を確実に除去することができる。

なお、塗布剤PにMg、Al又はMnの少なくとも1種の金属粉末、あるいは、それぞれの合金粉末を添加した場合、これらは、母材12（ZAS合金）の主成分であるZnに比して酸素と迅速に反応する。このため、Znが再度酸化することを回避することができ、以降のCuの拡散が円滑に進行する。

さらに昇温を続行すると、半製品（ZAS合金）中にCuが拡散し始める。Cu-Mn合金粉末を塗布した場合、この拡散は、Cu粉末を塗布した場合に比して低温で開始する。この拡散により拡散層14が形成され、最終的に、金型10が得られる。

拡散したCuは、最終的には、ZAS合金の構成元素であるZn等と結合し、Cu-Zn合金等を形成する。その結果、ZAS合金（金型10）の融点が上昇する。このため、金型10が融解することはない。

しかも、一端面に板部材が当接している場合、金型10に供給された熱は、該板部材に伝達された後、該板部材を昇温することによって消費される。換言すれば、熱は板部材に吸収される。このため、金型10を融解させることなくCuを効率的に拡散させることができる。

元素の拡散の程度は、加熱処理する母材の形状にも依存する。例えば、ZAS合金が100mm×100mm×100mmの立方体である場合、加熱処理によって、該立方体の表面から1.5mm程度の深さまでCuを拡散させることがで

きる。また、Cuの濃度は漸次的に減少し、Cuの拡散到達終端部とZAS合金との間に明確な界面が生じることもない。

このようにして得られた金型10（Cu拡散ZAS合金）では、Cuが拡散されてい
ないZAS合金（母材12のみ）からなる金型に比して硬度や強度が著しく向上する。具体的には、母材12における表面のビッカース硬度（Hv）が約120、引っ張り強度が約200MPaであるのに対し、Cu拡散ZAS合金（金型10）における表面のHv、引っ張り強度はそれぞれ約250、約450MPaと、ともにおよそ2倍となる。

上記と同様にして、ZAS合金内にMnを拡散させることもできる。

また、S45C（JIS規格）等に代表されるFe合金にCrを拡散させる場合、例えば、アセトンにアクリル樹脂モノマーを濃度が0.5%となるように溶解し、これにCr、Mo、Ni、C、BNの各粉末が2:3:4:0.5:0.5の割合（重量比）で混合された混合粉末を分散させて塗布剤を調製すればよい。

この塗布剤をS45Cに塗布した後（第1工程S1）、電気炉内にて加熱処理を施す（第2工程S2）。S45Cは高融点物質であり、融解し難いので、加熱温度を1200℃程度とすることができる。この温度で、1時間程度保持すればよい。

電気炉内にて加熱処理を施す場合、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気とすることが好ましい。これにより、S45Cの表面が酸化することを回避することができる。

なお、この場合、過度の加熱を防止するために板部材を母材の一端面に当接させる必要は特にない。上記したようにS45Cは高融点物質であるので、高温での加熱処理時に融解することを阻止するべく熱を吸収させる必要が特にないからである。また、上記した理由から、第2工程S2は、不活性雰囲気中で遂行することが好ましい。

第2工程S2が終了したS45Cにおいては、表面に炭窒化クロムが生成し、かつS45C中には、Crが拡散している。この場合、Crは、表面からの深さ1.8mmにまで到達する。また、その濃度は漸次的に減少し、S45Cとの間

に界面を生成することはない。

このようにして得られたCr拡散S45Cの表面におけるHvは、650と著しく高い値を示す。

さらに、表面に炭窒化クロムが生成するため、第2工程S2の前後での体積変化は、0.216%と著しく抑制される。この際に蓄積された歪エネルギーを概算すると、約102MPaとなる。これは、焼き入れ・焼き戻し操作にて大きな歪エネルギーを蓄積することができることを示す。

次に、Ti-6Al-4V合金にAl、Cr、Ni及びNを拡散させる例について説明する。

10 上記と同様に、第1工程S1において、Ti-6Al-4V合金の表面に塗布する塗布剤を調製する。この場合、Ti合金中のTiと金属間化合物を容易に形成する金属元素の粉末、例えば、Al粉末、Cr粉末、Ni粉末の混合粉末をアセトンやアルコール等に分散させればよい。

15 ここで、Ti-6Al-4V合金の表面にも酸化物膜が存在する。このため、この場合においても、酸化物膜を還元することが可能な還元剤、例えば、粉末状炭素材等を塗布剤に混合することが好ましい。

また、Tiのホウ化物であるTiB₂が得られ、このTiB₂が母材であるTi-6Al-4V合金中に分散することによって該合金の硬度を向上させることができることから、塗布剤にBN粉末を混合するようにしてもよい。

20 以上の観点から、この場合、Al粉末、Cr粉末、Ni粉末、C粉末及びBN粉末が例えば30:10:50:5:5の割合（重量比）で混合された混合粉末を含有する塗布剤を使用することが好ましい。

25 この塗布剤を、刷毛塗り法等の公知の塗布技術によってTi-6Al-4V合金の表面に厚み0.5mm程度で塗布した後、第2工程S2において、上記と同様に加熱処理を施す。この加熱処理は、例えば、窒素雰囲気とした熱処理炉内で遂行すればよい。

この場合、圧力が10Paとなるように窒素を流通させながら10℃/分の昇温速度で昇温し、250℃、450℃及び650℃でそれぞれ30分保持した後、

圧力を0.3MPaとして5℃/分で777℃まで昇温して1時間保持することによって加熱処理を施すようにすればよい。これにより、Ti-6Al-4V合金の表面に存在する酸化物膜が還元され、塗布剤に含まれた金属元素と、雰囲気である窒素を源とするNとを該合金中に確実に拡散させることができる。

5 拡散した元素、例えば、Alは、最終的には、Ti-6Al-4V合金の構成元素であるTi等と結合し、Al-Ti合金等を形成する。また、表面に残留したCrやTiが窒化されることに伴って窒化クロム、窒化チタン等が生成するとともに、TiとBとが結合してTiB₂が生成する。その結果、加熱処理後のTi-6Al-4V合金には、セラミックスないし合金からなる拡散層が形成される。

10 Ti-6Al-4V合金が直径15mm×長さ100mmの円柱体である場合、上記したような加熱処理によって、該円柱体の表面から2.3mm程度の深さまでTiとAl、Cr又はNiとの合金を生成させることができるとともに、窒化クロム、窒化チタン及びTiB₂を生成させることができる。また、合金又はセラミックスの濃度は漸次的に減少し、これらの拡散到達終端部とTi-6Al-4V合金との間に明確な界面が生じることもない。

15 この場合においても、拡散前のTi-6Al-4V合金に比して諸特性が著しく向上する。具体的には、拡散前のTi-6Al-4V合金における表面のHvが約300であるのに対し、拡散後のTi-6Al-4V合金でのHvは1200となる。

20 図5に示すように、拡散層14を、金型36の全表面にわたって設けることもできる。この場合、図6及び図7に示すように、鑄造装置40による鑄造加工によっても作製することができる。図6に概略を示す鑄造装置40は、ZAS合金の熔融金属からなる溶湯Lを保持する溶湯保持炉42と、この溶湯保持炉42内から所定量（1ショット分）の溶湯Lを汲み出す溶湯汲み出し機構44と、前記溶湯汲み出し機構44を構成するラドル46により汲み出された溶湯Lに接種材SAを添加する接種材添加機構48と、接種材SAが添加された溶湯Lを金型36の形状に成形する鑄型50とを備える。

接種材 S A は、少なくとも Cu 又は Mn のいずれか一方、好ましくは双方を含有する。Cu 及び Mn は、それぞれの粒径が $10\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ 、より好適には $10\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ の粉末状に粉碎される。粒径が $10\ \mu\text{m}$ 未満では、合金化が進行し過ぎて拡散が過度に進行する傾向となるので、諸特性を向上させる効果に乏しい。一方、粒径が $50\ \mu\text{m}$ を超えると、金型 36 に鑄肌の荒れや欠陥が生じ易くなる。

なお、Cu の接種量は、ZAS 合金全体の 1 重量% ~ 18 重量% とすることが好ましい。1 重量% 未満では、拡散が過度に進行する傾向となるので、諸特性を向上させる効果に乏しい。また、18 重量% を超えると、溶湯 L が急速に冷却されるようになり、得られる鑄造成形品の品質が低下することがある。より好ましい Cu の接種量は、3 重量% ~ 7 重量% である。この範囲では、鑄造品（金型 36）の表面近傍が数 mm ~ 数 10 mm の深さまで合金化し、亜鉛乃至 Zn - Al - Sn 系合金の結晶粒が観測されないため、良好な状態となる。

一方、Mn の接種量は、接種材 S A の 3 重量% ~ 30 重量% に設定される。3 重量% 未満では十分な効果が得られない。また、30 重量% を超えると、未反応物が凝集してしまい、拡散層 14 の物性が低下して欠陥の要因となることが懸念される。

このように構成される金型 36 を製造する方法について、図 7 に示すフローチャートに沿って、以下に説明する。

まず、図 6 に示すように、溶湯保持炉 42 には、ZAS 合金の溶融金属からなる溶湯 L が保持されている（工程 S 10）。溶湯汲み出し機構 44 が駆動されると、溶湯保持炉 42 内に挿入されたラドル 46 が傾動し、これに伴って 1 ショット分の溶湯 L が該ラドル 46 により汲み出される（工程 S 20）。

溶湯 L を汲み出したラドル 46 は、接種材添加機構 48 の添加位置に移動され、この接種材添加機構 48 から、前記ラドル 46 内の溶湯 L に所定量の接種材 S A が供給される（工程 S 30）。溶湯汲み出し機構 44 は、接種材 S A の添加を行った後、10 秒 ~ 30 秒の間で鑄型 50 の注湯口 52 に注湯を開始する（工程 S 40）。これにより、鑄型 50 内の図示しないキャビティに、接種材 S A が添加

された溶湯Lが充填される。

その後、所定の冷却処理が施されることにより、鑄造成形品としての金型36が得られる（工程S50）。

上記したように、Cu又はMnを含有する接種材SAが溶湯Lに添加されているので、作製された金型36の表層には、Zn-Cu、Zn-Mn-Cu、Zn-Al-Cu、Zn-Al-Cu-Mn、Zn-Sn-Cu、Zn-Sn-Cu-Mn、Zn-Sn-Al-Cu又はZn-Sn-Al-Mn-Cu等の真鍮からなる拡散層14が生成する。

この場合、鑄造加工によって金型36を容易に作製することができる。また、予め銅又はマンガン等をZAS合金に混在させた材料を用いて鑄造成形を行う場合に比して熔融温度を低下させることができ、エネルギー消費量を低減することができる。

また、溶湯Lは、接種材SAが添加された後、10秒～30秒の間に鑄型50に注湯される。このため、溶湯Lに接種材SAが十分に拡散され、その結果、金型36には、表面から内部に指向して数mm～25mm程度の範囲に拡散層14が設けられる。なお、溶湯Lの注湯が、接種から10秒未満では、接種材SA（銅及び／又はマンガン）が溶湯Lに十分に拡散しないため、必要な硬度が得られない。一方、接種から30秒を超えると、結晶粒が成長して硬度が低下してしまう。

なお、上記の場合、溶湯Lを汲み出したラドル46が、接種材添加機構48の添加位置に移動し、この接種材添加機構48からラドル46内の溶湯Lに所定量の接種材SAを供給するようにしているが、接種材SAを、鑄型50に設けられ湯口乃至湯道に連通する鑄型経路に直接供給するようにしてもよい。

次に、金型20の製造方法につき、図8に示すフローチャート及び図9に示す工程図を参照して説明する。

まず、図9に示すように、ZAS合金製の母材22を用意し、この母材22に、加工機30による加工処理を施す（工程S100）。これにより、キャピティに対応する加工面Sを有し、金型20の形状に対応する半製品が形成される。

次いで、加工面Sに、第1塗布手段38aを介して第1ペーストP1を塗布する（工程S200）。この第1ペーストP1には、Cu又はMnの少なくとも1種が混合されており、例えば、CuとMnとが4：6～6：4の割合で有機溶媒に分散されることによって調製される。第1ペーストP1には、上記したような還元剤や、酸素捕捉剤を含有するようにしてもよい。

次いで、第1ペーストP1上に、第2塗布手段38bを介して第2ペーストP2を塗布する（工程S300）。この第2ペーストP2は、Fe、Ni、Cr、Mo又はCoを主成分とする合金が有機溶媒に分散されることによって調製される。

次に、第1ペーストP1及び第2ペーストP2が塗布された半製品を、上記と同様に加熱装置34に配置し、窒素（N₂）ガス雰囲気等の不活性雰囲気下で、バーナーやヒータ等の加熱源35によって金型20を加熱処理する（工程S400）。これにより、Fe合金層26及び拡散層28からなる合金層24を有する金型20が得られる。なお、この金型20には、表面磨き処理等の仕上げ処理が施される（工程S500）。

実施例1

ZAS合金製の母材12を用い、図10に示すように、段付きロッド形状の試験材60を作製した。

次いで、表1に示す組成（wt%）の粉末A、B、C、D、E及びFを用意し、各々をキシレンに分散してペースト状の塗布剤を調製した。塗布剤A、B、C、D、E又はFのそれぞれを、試験材60の表面に0.3mm程度の厚さに塗布された後、乾燥処理された。

表 1

組成	Cu	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Mn	セラミックス	表面 硬度 (Hv)	合金部 硬度 (Hv)
A	50						50		320	180
B	40	10					50		340	170
C	45	10	1				44		340	190
D	40	5	1		10		44		350	180
E	40	5	1		13	2	39		370	180
F	40	5		2		5	40	8	426	180

さらに、乾燥された各試験材 60 に対し、窒素ガスの流通下、350℃で60分間の熱処理を施した。この熱処理後に、各試験材 60 を中央断面で切断し、反応部厚さを金属顕微鏡で確認するとともに、表面硬度 (Hv) 及び最表面から内部に 5 mm の位置の合金部硬度 (Hv) を測定した。その結果を、表 1 に併せて示す。

一方、別に用意された各試験材 60 と、ペースト状塗布剤の塗布を行わない試験材 60 とに対し、アルミニウム溶湯による浸食試験を行った。具体的には、700℃程度に加熱されているアルミニウム溶湯 (ADC12 相当) に、各試験材 60 を 30 分間、60 分間及び 90 分間ずつ浸漬した。その後、試験材 60 をアルミニウム溶湯から取り出して中央断面で切断するとともに、形状変化を確認して浸食状況を検出した。

図 11 に、代表的な浸食状況を示す。ペースト状塗布剤の塗布を行わない試験材 60 では、溶損が大きくなって元の形状を維持することができなかった。これに対し、粉末 A～F が塗布された試験材 60 では、耐食性の大幅な向上が確認された。

その際、粉末 A、粉末 B、粉末 C、粉末 D、粉末 E、粉末 F の順に、溶損が減

少した。さらに、浸漬時間に対して溶損が減少し、その溶損速度が大きく減少する傾向があった。

実施例 2

- 5 図 1 2 に示す金型 6 2 は、通常、Zn-Al-Sn 系合金で構成されている。この種の金型 6 2 では、数千ショットでクラックの発生が認められた。例えば、コーナー部では、1 0 0 0 ショットでクラックが入り始めており、各金型合わせ面では、2 0 0 0 ショット～4 0 0 0 ショットでクラックが入り始めていた。そして、ショット数が増加するのに伴って、クラックが拡大した。
- 10 そこで、実施例 1 の粉末 A を使用して、金型 6 2 の表面処理を施した。すなわち、ペースト状塗布剤を 1.5 mm の厚さとなるように塗布した後、窒素ガスを流通させながら、5 0 0 °C で 3 0 分間の熱処理が施された。次に、仕上げ加工を行った後、表面硬度を検出したところ、その表面硬度が Hv 2 0 0 程度であり、拡散層の深さが 5 mm であった。
- 15 さらに、金型 6 2 にクラックが入り始めるショット数は、コーナー部で 1 0 0 0 ショットから 1 8 0 0 0 ショットに増加するとともに、各金型合わせ面で、2 0 0 0 ショットから 3 5 0 0 0 ショットに、3 0 0 0 ショットから 4 5 0 0 0 ショットに、4 0 0 0 ショットから 8 0 0 0 0 ショットにそれぞれ大幅に増加した。

実施例 3

20

ZAS 合金を 6 0 0 °C で溶解して、溶湯 L とした。この溶湯 L に対しガス抜き等の処理を施した後、5 5 0 °C で鑄型 5 0 に注湯されるように設定された。

- まず、接種タイミングを検討するために、時間を溶湯中、ラドル中及び注湯中に設定し、それぞれの分散の均質性を観察するとともに、それぞれの効果を検証した（図 1 3 参照）。この接種タイミングは、接種材 SA を添加した時間からカ
- 25 ウントを開始し、鑄型 5 0 の注湯口 5 2 に溶湯 L が接触するまでの秒数で評価した。

接種材 SA は、粒径がそれぞれ 1 0 μm ～ 2 0 μm である銅及びマンガンの粉

末混合物であり、添加量は、鑄造品 10 を構成する鑄物量全体の 5 % とした。

鑄造装置 40 により鑄造成形された各試料を中央断面で切断し、該切断面に対して研磨処理及び鏡面仕上げ処理を施した。その後、表面にアルカリ腐食処理を施し、それぞれの結晶組織の変化を観察するとともに、表面から 2 mm の部位における HV 硬さを測定した。結果を図 13 に示す。

一方、接種を行わずに試料を鑄造した場合、結晶がデントライド状であるとともに、その粒径が涙滴状であり、長径が $600\ \mu\text{m} \sim 800\ \mu\text{m}$ で、短径が $150\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ であった。また、硬度は、HV 110 ~ 120 であった。

図 13 から諒解されるように、接種タイミングにより結晶組織の変化が明確に視認されるとともに、その結晶粒径及び硬度に差異が発生した。組織変化は、接種タイミングが長くなるのに従ってその層自体が大きくなるものの、添加した接種材 SA が拡散してしまい、硬度や結晶粒径の向上にはあまり寄与しなかった。一方、接種タイミングが 1 秒及び 5 秒と短い場合には、接種材 SA が十分に拡散されず、さらに硬度の向上も図られなかった。

また、銅とマンガンは、同時に接種したにも関わらず、それぞれの拡散幅が異なり、マンガンでは、銅に比べて内部に 2 倍 ~ 3 倍まで浸透していた。接種タイミングが 30 秒の場合においても、その合金化部位が 27 mm ~ 30 mm 程度まで明瞭に確認された。その間の硬度変化を図 14 に示す。

以上のことから、接種タイミングは、10 秒 ~ 30 秒の間が最も好ましく、結晶の微細化が、接種しない場合に比べて 1 / 20 に改善されるとともに、硬度が 2 倍程度に向上した。その際、接種タイミングが 10 秒の試料と 30 秒の試料とを引張試験試料とし、表面近傍の結晶変化部位を基準として切り出し測定を行った。この結果、接種しない場合の強度が 230 MPa であったのに対し、それぞれの強度が 480 MPa、420 MPa と大きく向上した。

実施例 4

ZAS 合金製の母材 22 を用意した。この母材 22 の表面を加工してキャピティに対応する加工面 S を形成するとともに、その加工面 S の油膜を除去して清浄

化を行った。

加工面 S に存在する酸化物膜を除去した後、該加工面 S に、アクリル樹脂、硝酸セルロース及び Cu-Mn 粉末（組成比 5 : 2）を含有する第 1 ペーストを厚さ 1.5 mm で塗布した。さらに、Cu-Mn-Fe-Al 粉末（組成比 20 : 15 : 64 : 1）とアクリル樹脂を有機溶剤に分散させて調製した第 2 ペーストを前記第 1 ペースト上に厚さ 2 mm で塗布した。

次に、上記の塗布が行われた母材 22 の加工面 S を、プロパンと酸素を用いたバーナで 20 分間加熱した。これにより、上記の塗布された金属が母材 22 中に拡散した。

その後、母材 22 を加工し、300 mm × 300 mm × 80 mm で、かつキャピティの最大深さが 30 mm の試験型を作製した。なお、塗布膜の厚さは、加熱後に 0.9 mm ~ 1.1 mm に減少していた。

この場合、バーナ加熱によって粉体の最外面は酸化していたが、酸化領域の厚さは 0.2 mm 以下程度であり、それより内部の領域では、酸化層を除去したところ、金属光沢となった。

また、10% の NaOH を用いて 45 秒間のエッチング処理を施し、母材 22 の加工面 S からの内部の組織観察を行った。その際、真鍮層の厚さは 7 mm ~ 9 mm であり、それ以後の拡散層は、表面から 27 mm 程度まで変化していた。この変化は、結晶がデンドライドから立方晶や等軸晶等に変化していることから、明瞭に視認された。

一方、X線観察において、加工面 S の表面は、金属光沢領域であって、Fe が 94% で、Cu が 5% であった。この表面より内部に 1 mm の領域では、Cu が 50% で、Zn が 50% であり、内部にさらに 5 mm の領域では、Cu が 25% で、Mn が 14%、Zn が 50% であった。

表面より内部に 10 mm の領域では、Cu が 8% で、Mn が 10% で、Zn が 76% であり、内部に 20 mm の領域では、Cu が 4% で、Mn が 5% で、Zn が 82% であり、内部にさらに 30 mm の領域では、Zn-Al-Sn 系合金の組成であった。

比較のため、拡散処理を施さない加工品（以下、比較型という）と、上記の試験型とを用いて耐熱及び衝撃試験を行った。具体的には、200℃に熱した炉中にキャビティ部を配置して10分間保持した後、水温が20℃の水中に投下した。これを繰り返してクラックの発生を観察した。その結果、比較型では、18回の
5 サイクルで型のキャビティコーナー部にクラックが発生し、28回目に損傷が明瞭に観察された。

これに対して、試験型では、320回のサイクルでもコーナー部にクラックが観察されず、374回目に微小なクラックが発生した。すなわち、拡散処理を施した試験型では、拡散処理が施されていない比較型に比べて耐ヒートチェック性が著しく向上した。
10

実施例 5

ZAS合金製の母材12の表面を加工して加工面Sを形成し、該加工面Sを表面粗さで1.6S～3.2Sに仕上げた後、脱脂処理を施した。

15 次に、ニトロセルロースを5%、アセトンを80%、エタノールを10%及びエチルセルソルブを5%含有する溶液に、粒度が5μm以下のMn-Cu合金粉末（Mn：Cuが40：60）を25%分散させて塗布剤とした。

次いで、加工面Sの全面に前記塗布剤を1.0mmの厚さになるように塗布した後、1昼夜室温に放置して乾燥させた。その後、母材12の加工面Sを、窒素雰囲気中で、10℃/分の速度で昇温した後、250℃で30分保持した。さらに、340℃～350℃まで1時間をかけて昇温した後、炉冷した。冷却された
20 母材12を中央部で切断し、鏡面仕上げを施した後、組織観察及び硬度測定を行った。

加工面Sに塗布された塗布剤の厚さは、約0.3mmに減少していた。塗布した際の金属密度が40%～50%であり、加熱中に緻密化したが、想定される厚さよりも薄いことから、その金属成分が母材12の内部に浸透拡散したことが分かる。

母材12の表面から1.5mm程度までの表層は、黄色ないし黄金色に変色し

ており、真鍮層が確実に形成されていた。この表層では、結晶がデンドライドから立方晶や等軸晶等に変化しており、結晶粒は1.0 mm～1.5 mmから30 μm ～40 μm 程度に小さくなっていた。

上記の表層よりも下の層は、ZAS材の結晶組織とは明らかに異なっていた。

- 5 すなわち、デンドライドが部分的に存在するものの、これを取り囲む部位が変化していた。この部位は、EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) 分析の結果、Zn-Mn合金と判明し、その厚さが約50 mmであった。

- 10 この硬度分布を図15に示す。該図15から、母材12の表層の硬度が著しく向上していることが明らかである。さらに、母材12の表層には、境界部分が殆ど認識されず、酸化物膜が効果的に除去されて合金化が進展したことが確認された。

請求の範囲

1. 金属からなる母材に元素が拡散された拡散層を有する金属材であって、
前記元素は、前記母材の表面からの深さが0.5 mm以上の内部に到達してお
り、

かつ前記元素の濃度は、前記母材の表面から内部に指向して減少することを特
徴とする金属材。

2. 請求項1記載の金属材において、前記母材は、Zn、Zn合金、Al、Al
合金、Mg、Mg合金、Cu、Cu合金、Ti、Ti合金、Fe、Fe合金のい
ずれかからなることを特徴とする金属材。

3. 請求項2記載の金属材において、前記母材がZn合金からなり、かつ前記元
素がCu又はMnの少なくともいずれか1種であることを特徴とする金属材。

4. 請求項2記載の金属材において、前記母材がFe合金からなり、かつ前記元
素がCrであることを特徴とする金属材。

5. 請求項2記載の金属材において、前記母材がTi合金からなり、かつ前記元
素がAl、Cr、Ni又はNの少なくともいずれか1種であることを特徴とする
金属材。

6. 請求項2記載の金属材において、前記母材がCu合金からなり、かつ前記元
素がNiであることを特徴とする金属材。

7. 請求項3記載の金属材において、前記拡散層が鉄、ニッケル、クロム、モリ
ブデン、コバルト又はセラミックスの少なくとも1種をさらに含有することを特
徴とする金属材。

8. 請求項3記載の金属材において、前記拡散層の表面にさらにFe合金層を有することを特徴とする金属材。

5 9. 金属からなる母材の内部に元素が拡散することによって形成されて表面からの深さが0.5mm以上である拡散層を有し、かつ前記元素の濃度が前記母材の表面から内部に指向して減少する金属材の製造方法であって、

拡散させる前記元素を含有する物質の粉末が溶媒に分散ないし溶解された塗布剤を前記母材の表面に塗布する第1工程と、

10 前記物質が塗布された前記母材を加熱することによって前記元素を前記母材中に拡散させる第2工程と、

を有することを特徴とする金属材の製造方法。

10. 請求項9記載の製造方法において、前記母材の表面に形成された酸化物膜を還元する還元剤を前記物質とともに塗布することを特徴とする金属材の製造方法。

11. 請求項10記載の製造方法において、前記還元剤として、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニル、アクリル、メラミン、スチレン、フェノールの各樹脂を使用することを特徴とする金属材の製造方法。

12. 請求項10又は11記載の製造方法において、さらに、マグネシウム、アルミニウム又はマンガンの少なくとも1種の金属粉末、あるいはマグネシウム合金、アルミニウム合金又はマンガン合金の少なくとも1種の合金粉末を塗布することを特徴とする金属材の製造方法。

13. 請求項9～12のいずれか1項に記載の製造方法において、前記第2工程にて、温度勾配を設けた状態で前記母材を加熱することを特徴とする金属材の製

造方法。

14. 請求項9～13のいずれか1項に記載の製造方法において、前記第2工程を不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする金属材の製造方法。

5

15. 請求項9記載の製造方法において、母材としてZn合金を使用し、前記第1工程にて、該母材の少なくとも一部に銅又はマンガンの少なくともいずれか1種を含有する第1粉末を塗布した後、Feを含有する第2粉末を塗布することを特徴とする金属材の製造方法。

10

16. 請求項12記載の製造方法において、Ni、Sn又はCu等から選択される少なくとも1種をさらに添加することを特徴とする金属材の製造方法。

15

17. 金属からなる母材の内部に元素が拡散することによって形成されて表面からの深さが0.5mm以上である拡散層を有し、かつ前記元素の濃度が前記母材の表面から内部に指向して減少する金属材の製造方法であって、

Zn又はZn合金の溶湯を用いて鋳造成形を行う際に、銅又はマンガンの少なくとも1種を接種材として前記溶湯に添加することを特徴とする金属材の製造方法。

20

18. 請求項17記載の製造方法において、前記溶湯に接種材の添加を行った後、10秒～30秒の間で鋳造成形を開始することを特徴とする金属材の製造方法。

25

19. 請求項17記載の製造方法において、Cu又はMnは、粒径が10μm～50μmの粉末であることを特徴とする金属材の製造方法。

20. 請求項19記載の製造方法において、Cu又はMnは、粒径が10μm～20μmの粉末であることを特徴とする金属材の製造方法。

21. 請求項17記載の製造方法において、Cuの接種量を、Zn又はZn合金全体の1重量%～18重量%とすることを特徴とする金属材の製造方法。

- 5 22. 請求項17記載の製造方法において、Mnの接種量を、前記接種材の3重量%～30重量%とすることを特徴とする金属材の製造方法。

FIG. 1

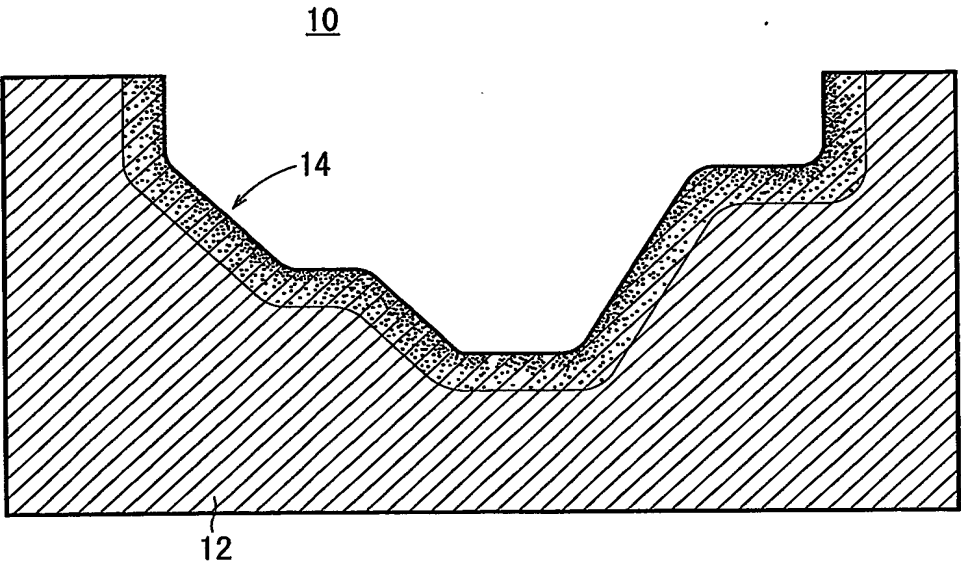


FIG. 2

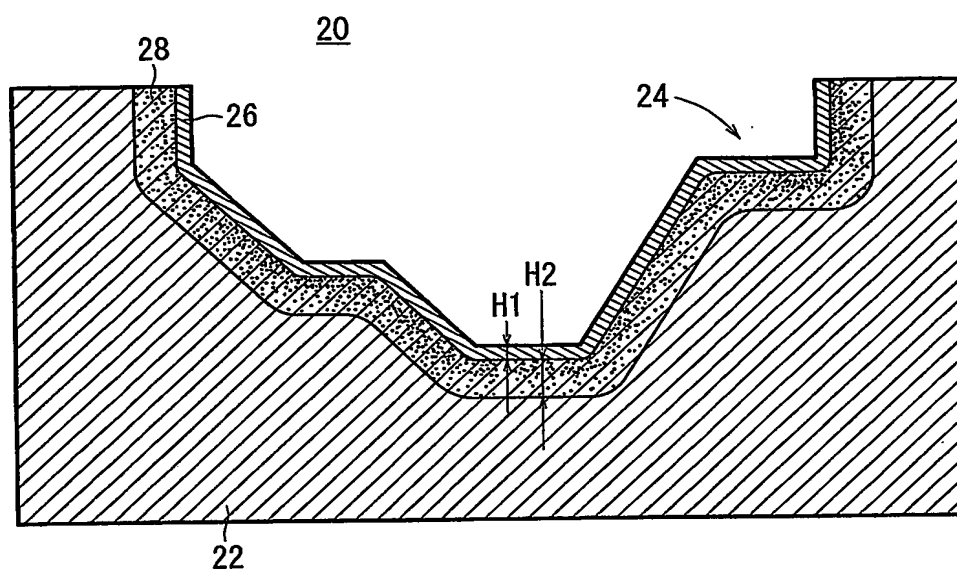


FIG. 3

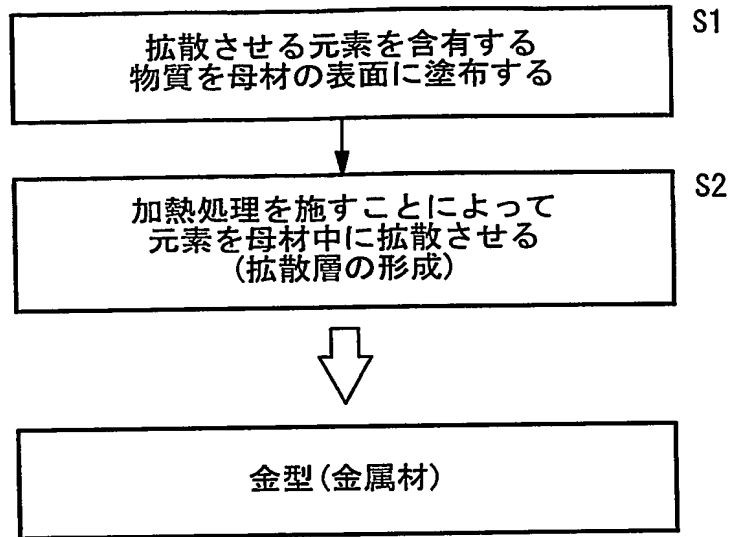


FIG. 4

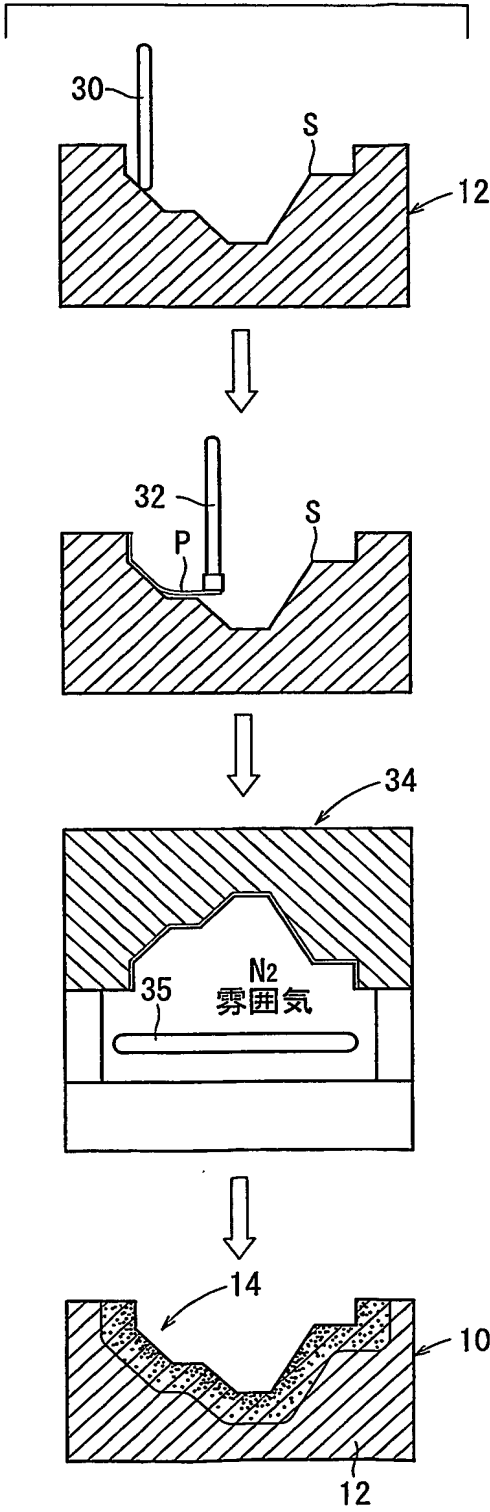


FIG. 5

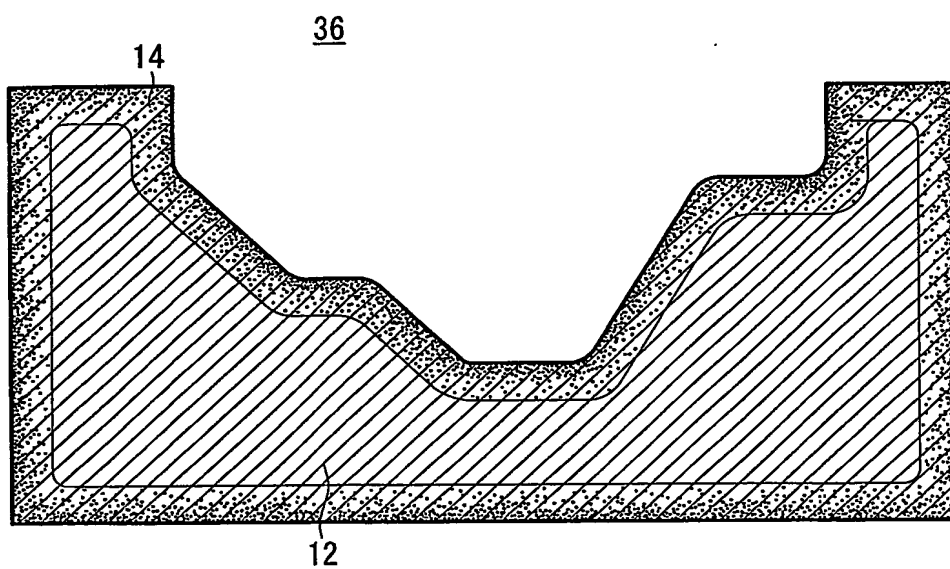


FIG. 6

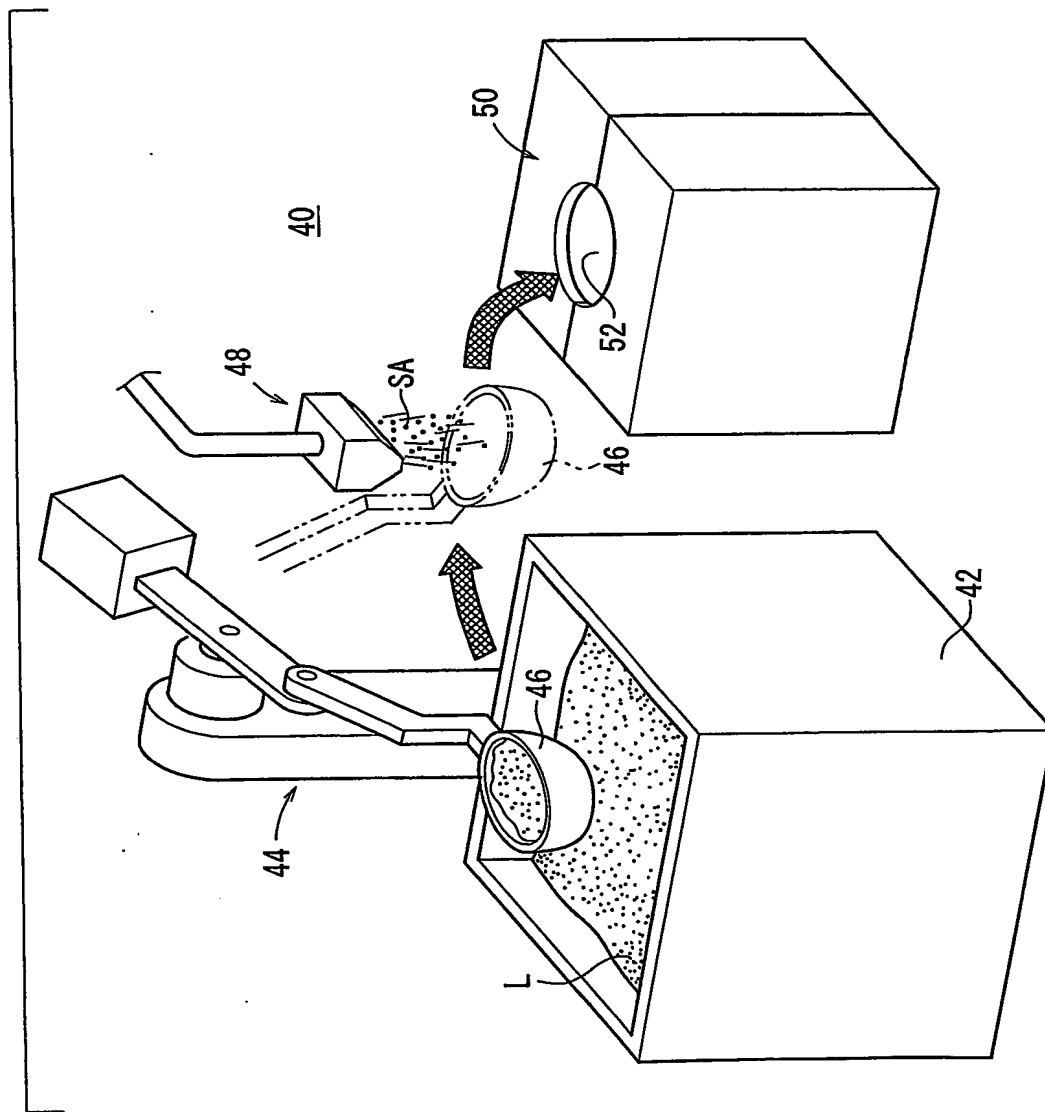


FIG. 7

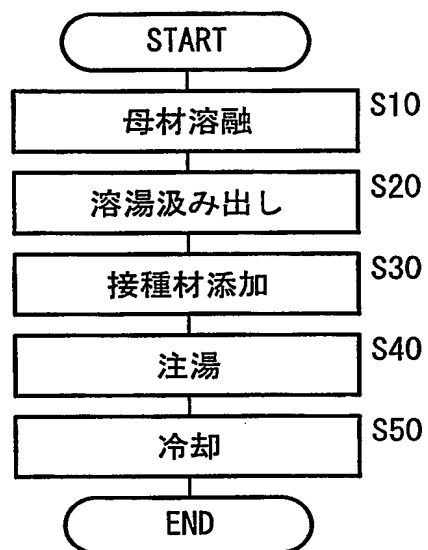
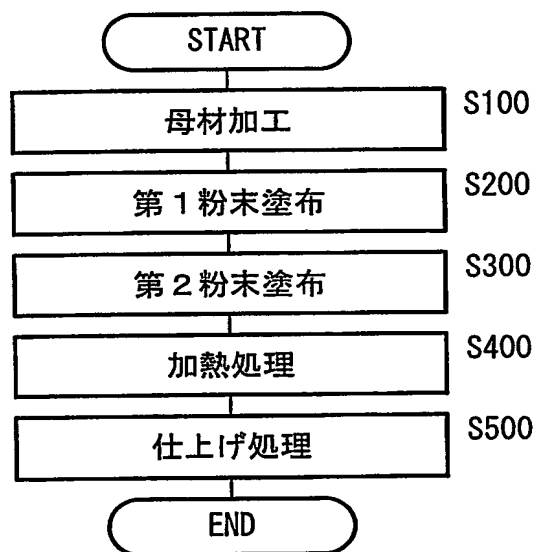
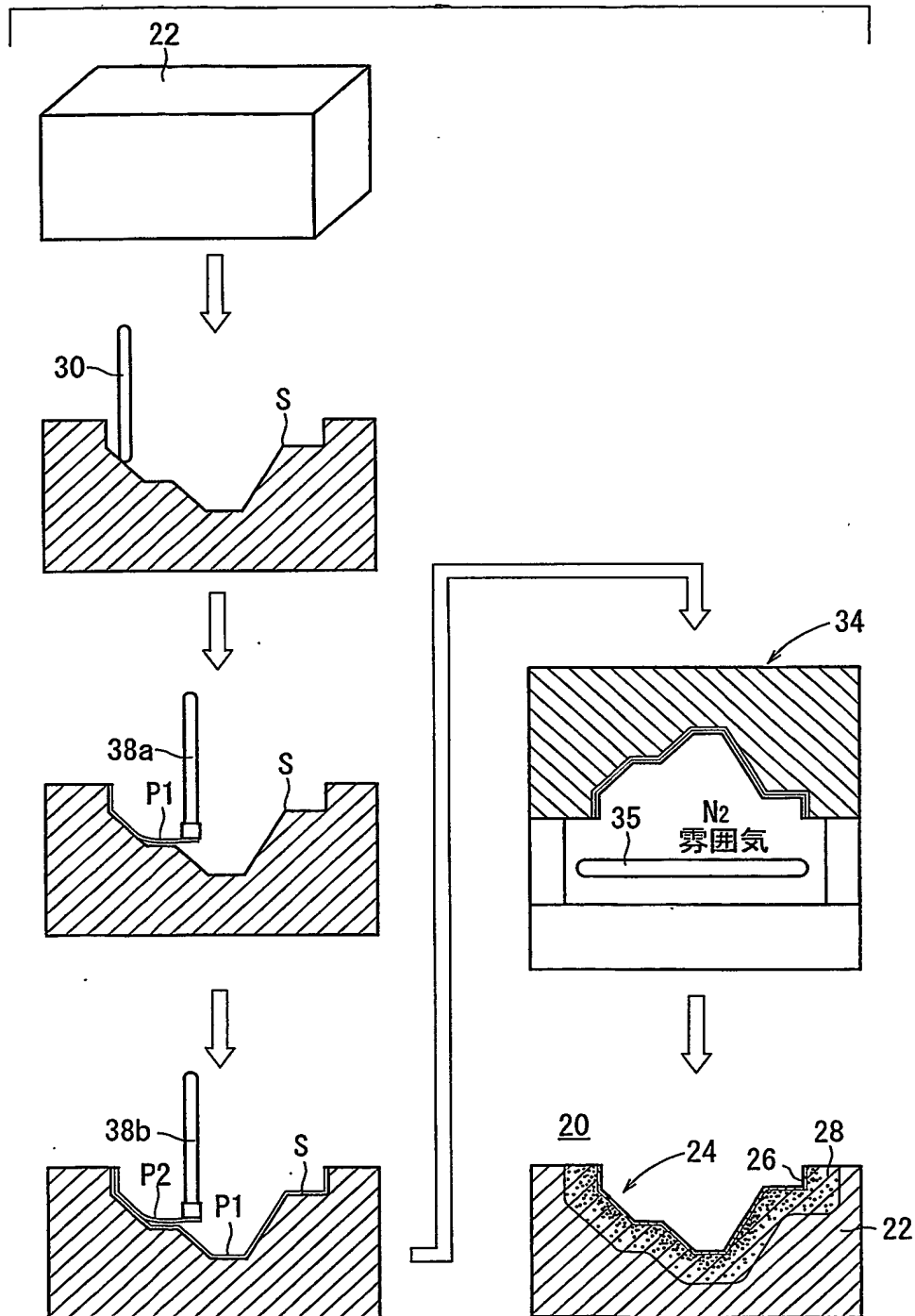


FIG. 8



9/15

FIG. 9



10/15

FIG. 10

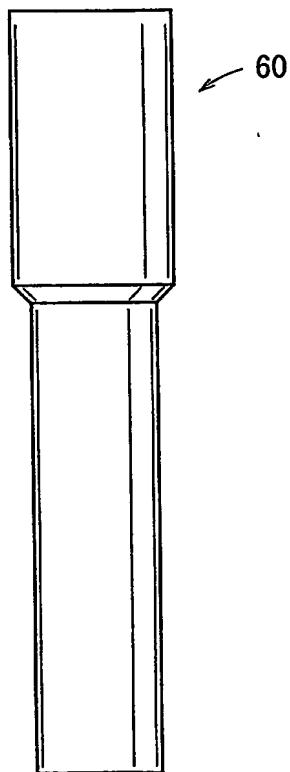


FIG. 11

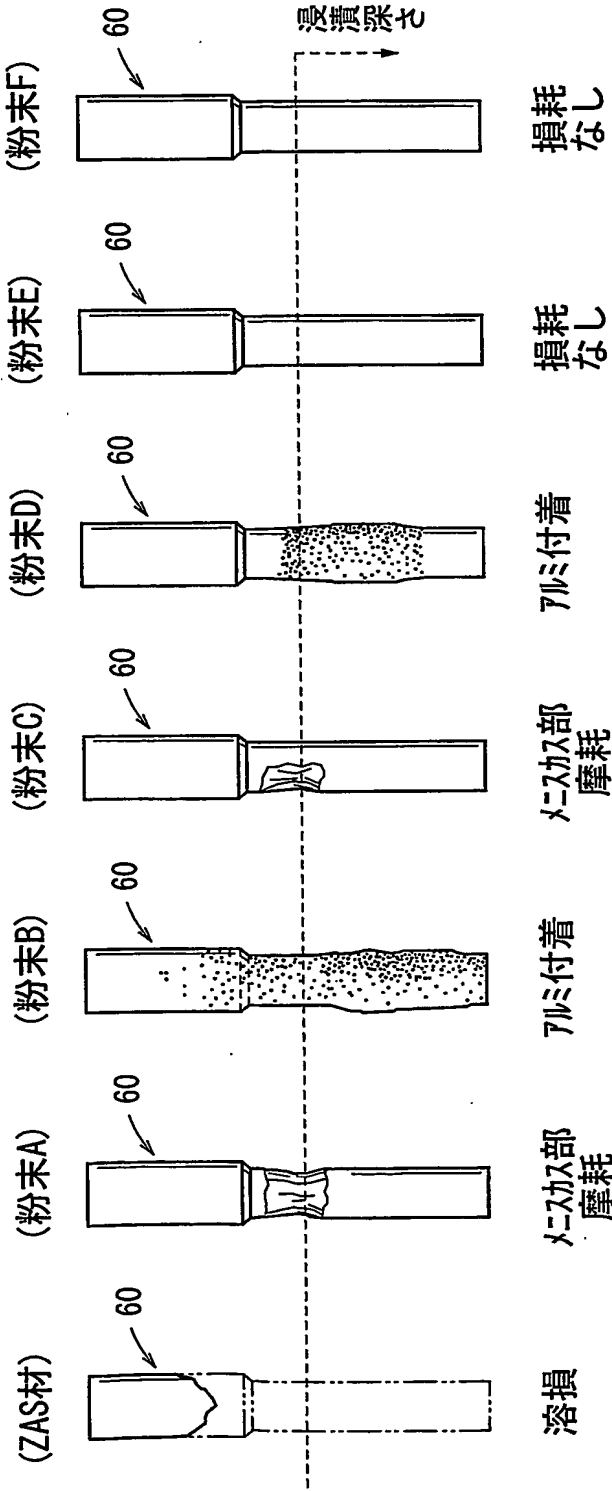


FIG. 12

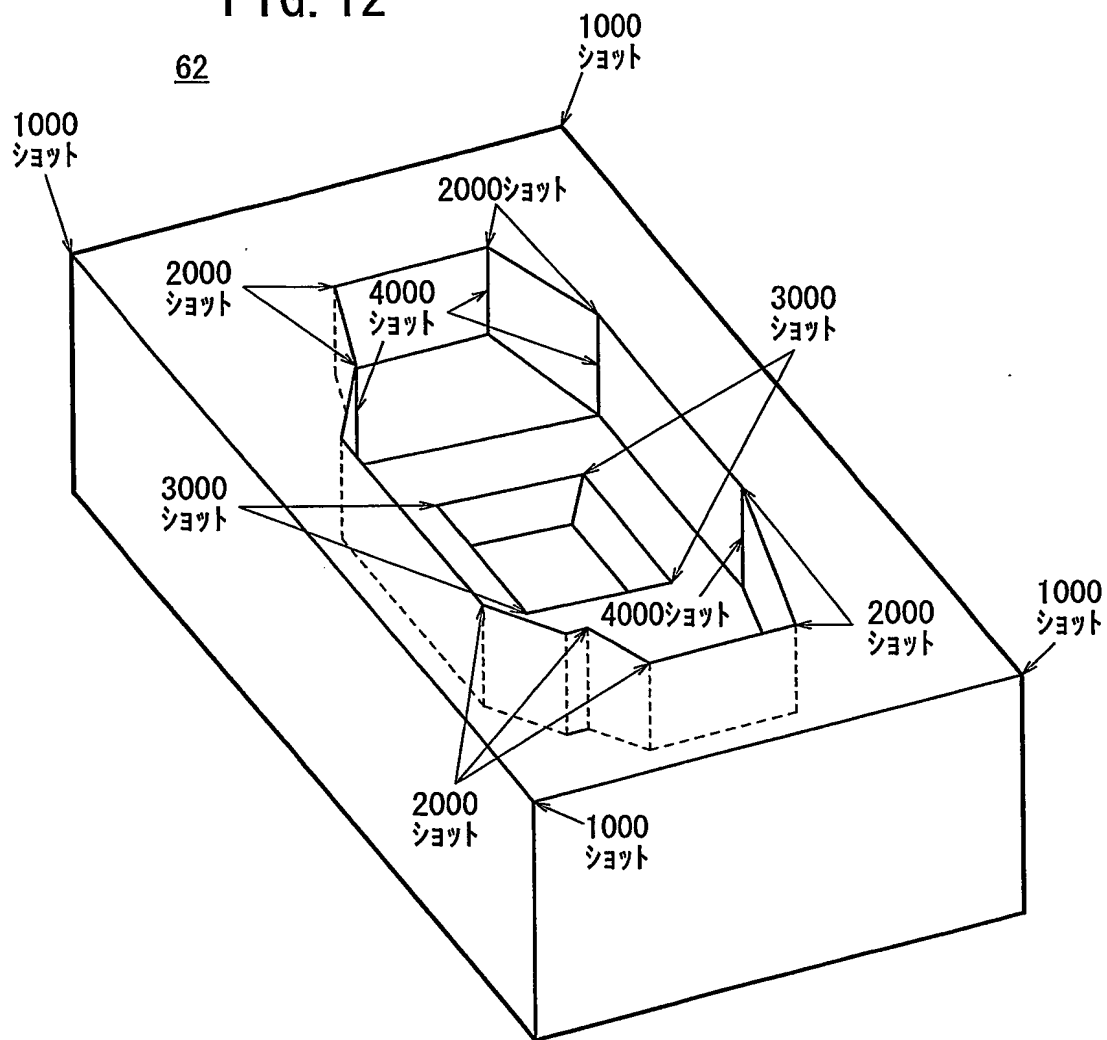


FIG. 13

	接種タイミング(秒)				
	1	5	10	30	60
組織変化厚さ (mm)	1~3	2~3	5~7	4~10	10~20
結晶粒径 (μm)	40~100	30~50	10~30	20~40	60~80
硬度 (HV)	120~135	150~180	230~240	220~240	140~160

FIG. 14

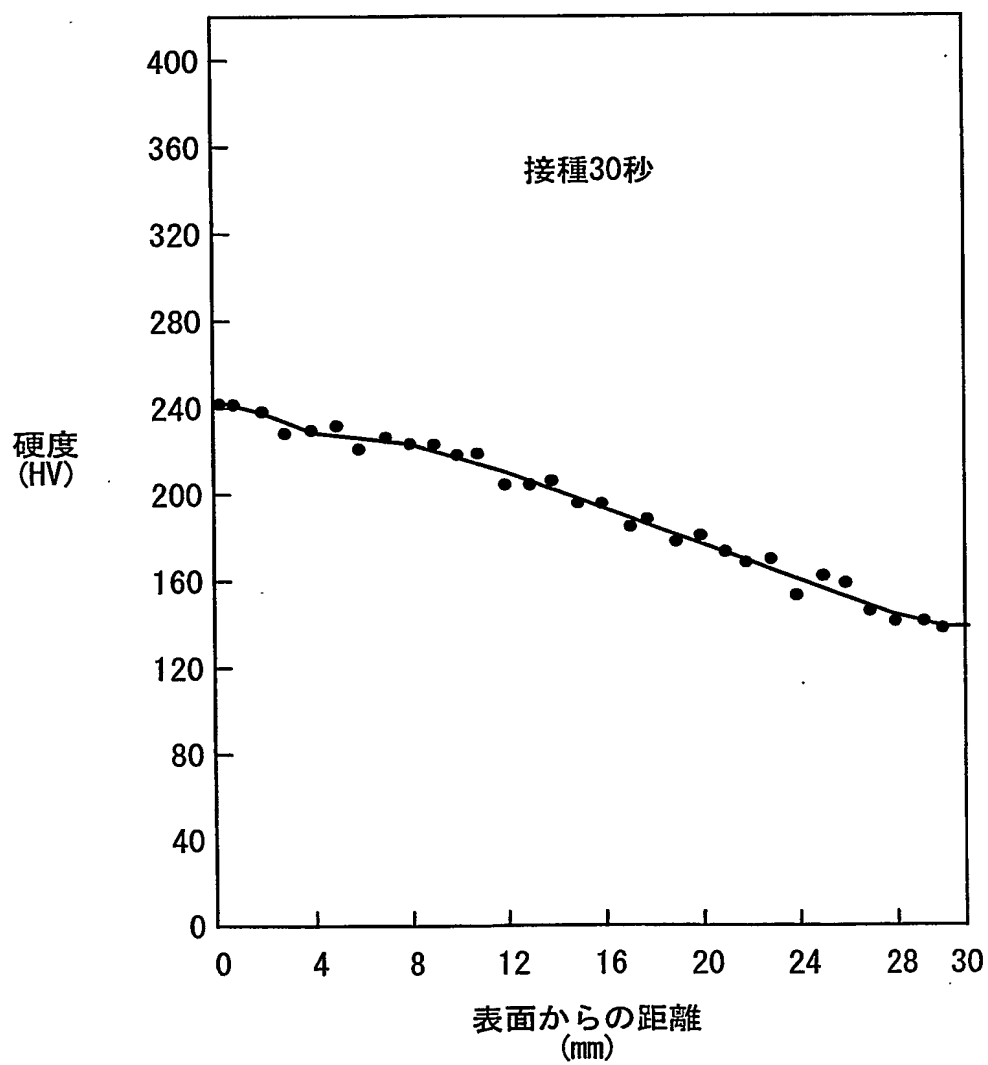
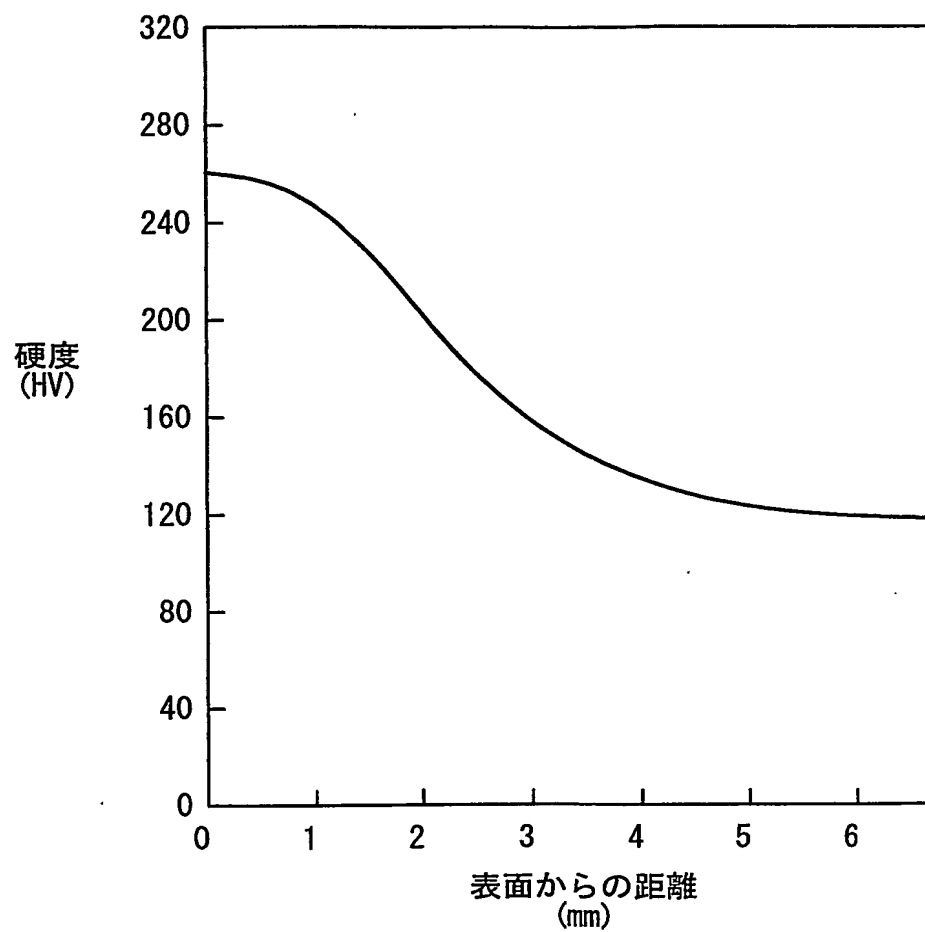


FIG. 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C10/30, C23C8/24, B22C9/06, B22D21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C10/30, C23C8/24, B22C9/06, B22D21/00, B22D17/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 52-115749 A (Nippon Steel Corp.), 28 September, 1977 (28.09.77), Page 2, lower right column, line 13 to page 4, upper left column, line 16; table 1 (Family: none)	1, 2, 4, 9, 14 <u>3, 5, 6, 10, 11</u> <u>7, 8</u>
X Y	Takeshi NAITO, 'Shintan Yakiire no Jissai', The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 30 August, 1979 (30.08.79), pages 37 to 42	1, 2 <u>3, 5, 6</u>
Y A	JP 58-174566 A (Okabe Kinzoku Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 October, 1983 (13.10.83), Page 1, lower left column, lines 3 to 17 (Family: none)	3 <u>7, 8</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 November, 2003 (11.11.03)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2003 (25.11.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 863223 A1 (CITIZEN WATCH CO., LTD.), 09 September, 1998 (09.09.98), Page 3, lines 9 to 12; Fig. 1 & WO 97/17479 A Page 6, lines 3 to 6; Fig. 1 & US 6270914 B1 & CN 1201494 A & KR 1999-67448 A	5
Y	JP 8-13128 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Par. Nos. [0012], [0013] (Family: none)	6
Y A	JP 5-65567 A (Hitachi Cable, Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Par. No. [0013] (Family: none)	10, 11 <u>12, 13, 15, 16</u>
A	JP 3-24245 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 February, 1991 (01.02.91), (Family: none)	17-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C10/30, C23C8/24, B22C9/06, B22D21/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C10/30, C23C8/24, B22C9/06, B22D21/00, B22D17/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 52-115749 A (新日本製鉄株式会社) 1977. 09. 28	1, 2, 4, 9, 14
<u>Y</u>	第2頁右下欄第13行-第4頁左上欄第16行目, 第1表 (ファミリーなし)	<u>3, 5, 6,</u> <u>10, 11</u>
<u>A</u>		<u>7, 8</u>
X	内藤武志, 「浸炭焼入れの実際」, 日刊工業新聞社, 1979. 08. 30, p. 37-42	1, 2
<u>Y</u>		<u>3, 5, 6</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治



4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y <u>A</u>	JP 58-174566 A (岡部金属化学工業株式会社) 1983. 10. 13 第1頁左下欄第3行-第17行 (ファミリーなし)	3 <u>7, 8</u>
Y	EP 863223 A1 (CITIZEN WATCH CO. LTD.) 1998. 09. 09 第3頁第9行-第12行, FIG. 1 & WO 97/17479 A 第6頁第3行-第6行, 図1 & US 6270914 B1 & CN 1201494 A & KR 1999-67448 A	5
Y	JP 8-13128 A (日新製鋼株式会社) 1996. 01. 16 段落【0012】, 【0013】 (ファミリーなし)	6
Y <u>A</u>	JP 5-65567 A (日立電線株式会社) 1993. 03. 19 段落【0013】 (ファミリーなし)	10, 11 <u>12, 13,</u> <u>15, 16</u>
A	JP 3-24245 A (三井金属鉱業株式会社) 1991. 02. 01 (ファミリーなし)	17-22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.